



Eur pâisch s Patentamt
Eur p an Patent Offic
Office uropé n des brev ts

(19)

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 195 931

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86102145.9

(51) Int. Cl.: C 09 D 3/80, C 08 L 25/14

(22) Anmeldetag: 19.02.86

(30) Priorität: 27.02.85 AT 571/85

(71) Anmelder: Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft,
A-8402 Wendorf (AT)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 01.10.86
Patentblatt 86/40

(72) Erfinder: Wilfinger, Werner, Dr., Händelstrasse 52,
A-8010 Graz (AT)
Erfinder: Zima, Herbert, Dr., Eichenweg 7, A-8042 Graz
(AT)
Erfinder: Stanla, Herbert, Warenhauserstrasse 30 g,
A-8073 Feldkirchen (AT)

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(74) Vertreter: Pitter, Robert, Dr. et al,
Leechgasse 21 Postfach 191, A-8010 Graz (AT)

(54) Wasserverdünnbare Überzugsmittel zur Herstellung von Basisschichten bei Zweischichtlackierung.

(57) Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Überzugsmittel, die Pigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe, organische Hilfslösemittel und übliche Hilfsstoffe enthalten und welche zur Herstellung von Basisschichten («base coats») für Zweischichten-Decklackierungen, insbesondere für Metallpigmente enthaltende Basisschichten, dienen, auf der Basis von Acrylatcopolymeren.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen stellen eine Kombination aus ausgewählten Acrylcopolymeren gelöst in definierten Lösemittelgemischen, farb- und/oder effektgebenden Pigmenten sowie gegebenenfalls Anteilen von Polymerdispersionen und Aminharzen dar.

Die Zubereitungen weisen besonders günstige applikatorische Eigenschaften auf und ergeben Decklackierungen mit ausgezeichneten Eigenschaften.

EP 0 195 931 A1

- 1 -

1 Wasserverdünnbare Überzugsmittel zur Herstellung von
 Basissschichten bei Zweischicht-Decklackierung

5 Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Überzugs-
 mittel zur Verwendung in Pigmente sowie gegebenenfalls
 Füllstoffe, organische Hilfslösemittel und übliche
 Hilfsstoffe enthaltenden Basissschichten ("base coats")
 von Zweischicht-Decklackierungen, insbesonders in
 Metallpigmente enthaltenden Basissschichten, auf
10 der Basis von Acrylatcopolymeren.

Bei der Automobildecklackierung, aber auch in anderen
Bereichen, in denen man Überzüge mit guter dekorativer
Wirkung und gleichzeitig einen guten Korrosionsschutz
15 wünscht, ist es üblich, Substrate mit mehreren, überein-
 ander angeordneten Überzugsschichten zu versehen.

In neuerer Zeit werden Decklackierungen in zwei getrenn-
ten Arbeitsgängen appliziert. Hierbei wird zunächst ein
20 pigmentiertes Überzugsmittel (Basissschicht) und anschlie-
 ßend eine transparente Deckschicht, d. h. in der Regel
 ein Klarlack, der keine oder nur transparente Pigmente
 enthält, aufgebracht. Zur Erzielung eines sogenannten
 "metallic"-Effektes des Decklackes werden in der
25 Basissschicht metallische Pigmente verwendet.

In der industriellen Praxis der Automobildecklackierung
werden derzeit für diesen Zweck Überzugsmittel verwen-
det, die einen hohen Gehalt an organischen Lösemitteln
30 enthalten. Aus wirtschaftlichen Gründen und zur Verrin-
 gerung der Umweltbelastung ist man seit vielen Jahren
 bemüht, diese organischen Lösemittel in den Überzugsmit-
 teln so weit wie möglich zu verringern. Es sind daher
 Überzugsmittel bekannt worden, die als Löse- oder
35 Dispergiermittel überwiegend Wasser enthalten und in

2550

- 2 -

1 denen organische Lösemittel nur noch in geringen Mengen enthalten sind.

So wird in der US 38 62 071 ein wasserverdünntbares
5 Bindemittelsystem für Metallic-Lacke aus einem wasserlöslichen Acrylcopolymerisat und Hexamethoxymethylmelamin beschrieben, welches durch unvollständige Neutralisation mit Aminen in einer dispersoiden Form vorliegt. Eine wesentliche Eigenschaft von Metallic-Lackbindemitteln, nämlich die Fixierung der Metallpigmentteilchen
10 in einer für den optischen Aspekt günstigen Lage, wird in diesem Fall durch Zusatz eines wasserunlöslichen Copolymerisats erreicht.

15 Gemäß GB 20 73 609 wird dieser Effekt in einer Basischicht für eine Zweischichtlackierung durch Verwendung intern vernetzter Copolymerdispersionen ("Mikrogele") erhalten.

20 Auch gemäß EP-A 1 00 29 597 wird der gewünschte Effekt durch einen teilweise dispersoiden Charakter des wasserlöslichen Acrylatcopolymeren erreicht, wobei dieser durch ein abgestimmtes Verhältnis zwischen den Hydroxyl- und Carboxylgruppen bedingt ist.

25 In anderen Fällen wird versucht, die Eigenschaften der Basisschicht durch Mitverwendung von Polyurethandispersionen (DE 32 10 051) oder Einbau von Celluloseestern (DE 32 16 549) zu erreichen.

30 Allen oben erwähnten Zubereitungen haftet der wesentliche Nachteil an, daß die darin enthaltenen Bindemittelmischungen ihre rheologischen Eigenschaften, welche zur Orientierung und Fixierung der stark anisotropen
35 Metallpigmentblättchen im Interesse eines optisch

- 3 -

1 günstigen Metalleffektes erforderlich sind, durch die dispersoiden Bindemittelanteile und zusätzliche rheologiebeeinflussende Komponenten, wie Thixotropiermittel oder Füllstoffe erhalten.

5 Diese Maßnahmen sind jedoch entweder mit Beeinträchtigungen in bezug auf die Lagerbeständigkeit der Zubereitungen bzw. der Applizierbarkeit, insbesonders auf elektrostatischen Hochrotationszerstäuberanlagen, oder

10 in bezug auf die Wetterfestigkeit der Lackfilme verbunden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man wasser-verdünnbare Zubereitungen für Basisschichten auf Acrylatbasis, insbesonders für Metalleffektlacke erhält, welche die Nachteile der bekannten Produkte nicht aufweisen, wenn für die Formulierung der Zubereitungen neben den ausgewählten Bindemitteln spezifische Lösemittelkombinationen herangezogen werden.

15

20 Die Erfindung betrifft demgemäß wasserverdünnbare Überzugsmittel zur Verwendung in Pigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe, organische Hilfslösemittel und übliche Hilfsstoffe enthaltenden Basisschichten ("base coats") von Zweischicht-Decklackierungen, insbesonders in Metallpigmente enthaltenden Basisschichten, auf der Basis von Acrylatcopolymeren, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Basisschicht enthält

25 (A) 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines Copolymerisates mit einer Glasübergangstemperatur zwischen - 55°C und + 25°C, vorzugsweise zwischen -50°C und 0°C und aufgebaut aus

30 (Aa) 40 bis 60 G w.-% Vinyl- oder Vinylidenverbindungen, welche außer der α,β-ethylenischen Doppelbindung keine weiteren funktionellen Gruppen aufweisen,

35

2550

- 4 -

1 (Ab) 30 bis 40 Gew.-% Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure und/oder

5 (Ac) 30 bis 40 Gew.-% N-Methylol(meth)acrylsäureamid,

5 (Ad) 2 bis 17 Gew.-% (Meth)acrylsäureamid,

(Ae) 0 bis 8 Gew.-% alkoxymethyliertes N-Methylol(meth)acrylsäureamid,

10 (Af) 2 bis 8 Gew.-% α,β -ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren, vorzugsweise (Meth)acrylsäure und

10 (Ag) 0 bis 0,8 Gew.-% einer di- α,β -ungesättigten Verbindung, vorzugsweise Divinylbenzol, mit der Maßgabe, daß eine 60 Gew.-%ige Lösung des Copolymerisats in Ethanol nach Neutralisation der

15 Carboxylgruppen mit Ammoniak bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 7,2 bis 7,5 (gemessen in 20%iger wäßriger Lösung) mit Wasser klar oder nur mit leichter Trübung bis zu einem Festkörpergehalt von 20 % verdünnbar ist, und die Lösung beim Verdünnen mit Wasser bei einem

20 Festkörper von 25 bis 40 % ein Viskositätsmaximum von mehr als 5 Pa.s aufweist,

(B) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% eines Gemisches aus

25 (Ba) 20 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren Lösemitteln mit einer Verdunstungszahl (nach DIN 53170) von weniger als 30 und

(Bb) 20 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren bei Normaltemperatur vollständig mit Wasser mischbaren, jedoch mit einem Benzinkohlenwasserstofflösemittel mit einem Siedebereich von 80 bis 110°C und einem Aromatengehalt von maximal 5 % nicht mischbaren Lösemittel, welches eine Verdunstungszahl von über 60 aufweist,

30 (C) 1 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer farb- und/oder effektgebenden Komponenten,

- 5 -

1 (D) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer im Milieu der Lackpräparation stabilen Dispersion auf Basis von Vinylpolymeren, Polykondensaten oder Polyadditionsharzen und

5 (E) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-% eines oder mehrerer teilweise oder vollständig veretherter Amino-Formaldehydkondensate.

10 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der gemäß Hauptanspruch gekennzeichneten Zubereitungen als Basisschichten für Zweischicht-Decklackierungen, insbesonders für Metalleffektlacke.

15 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen ergeben insbesondere bei Verwendung von metallischen Pigmenten Überzüge mit einem besonders guten Metall-Effekt, da sie zu einer sehr günstigen Anordnung und Fixierung der 20 metallischen Pigmente im Lackfilm führen. Aber auch bei Verwendung konventioneller, nicht metallischer Pigmente ergeben sich Überzüge mit ausgezeichneter dekorativer Wirkung. Ein besonderer Vorteil der Überzugsmittel liegt darin, daß sie beim Aufbringen einer weiteren 25 Überzugsschicht auf den vorgetrockneten aber noch nicht eingearbeiteten Film nur ein sehr geringes oder kein Anlösen zeigen.

Im einzelnen bestehen die erfindungsgemäßen Basisschichten aus den folgenden Komponenten und spezifischen Materialien:

Die Komponente (A) stellt ein in bekannter Weise nach einem Verfahren der Lösungspolymerisation hergestelltes 35 Polymerisat dar. Anspruchsgemäß weist das Polymerisat

- 6 -

- 1 eine Glasübergangstemperatur (T_g) zwischen -55°C und $+25^{\circ}\text{C}$. Bevorzugt werden Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -50°C und 0°C .
- 5 Eine angenäherte Berechnung der Glasübergangstemperatur aus der Glasübergangstemperatur der Homopolymeren der eingesetzten Monomeren kann nach folgender Formel erfolgen:

$$10 \quad \frac{1}{T_g} = \sum_{i=1}^i \frac{K_i}{Tg_i}$$

- T_g = Glasübergangstemperatur des Copolymeren in $^{\circ}\text{K}$
- 15 Tg_i = Glasübergangstemperatur des Homopolymerisates des Monomeren i in $^{\circ}\text{K}$
- K_i = Anteil des Monomeren i im Copolymeren in Gew.-%

- 20 Für den Aufbau der Copolymerisate (Komponente A) werden folgende Gruppen von Monomeren eingesetzt.

- 25 40 bis 60 % der Monomerbausteine sind Vinyl- oder Vinylidenmonomere, welche außer der α,β -ethylenischen Doppelbindung keine funktionelle Gruppe tragen (Gruppe A). Dazu zählen die C₁- bis C₁₂-Alkanolester der Acryl- bzw. Methacrylsäure und aromatische Monomere wie Styrol, Vinyltoluol, p-tert.Butylstyrol u.ä.

- 30 Ein weiterer Bestandteil der Komponente (A) sind 30 bis 40 Gew.-% C₂-bis C₄-Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure (Gruppe Ab). Bevorzugt werden Hydroxyethyl(meth)acrylat und 2-Hydroxypropyl-(meth)acrylat eingesetzt. Diese Gruppe kann, vorteilhafterweise nur teilweise, durch N-Methylol(meth)acrylsäureamid 35 (Gruppe Ac) ersetzt werden.

- 7 -

- 1 Als weitere Gruppen werden 2 bis 17 Gew.-% (Meth)acrylsäureamid (Gruppe Ad) und 0 bis 8 Gew.-% C₁-bis C₄-alkoxilierte (Meth)acrylsäureamide (Ae) eingesetzt.
- 5 Die für die nach zumindest teilweiser Neutralisation gegebene Wasserlöslichkeit notwendigen Carboxylgruppen werden durch die Verwendung von 2 bis 8 Gew.-% von α,β-ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesonders Acryl- oder Methacrylsäure eingeführt (Af).
- 10 Gegebenenfalls kann die Monomerenzusammensetzung überdies bis zu 0,8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomeren, einer mehrfach-α,β-ethylenisch ungesättigten Verbindung enthalten. Als solche kommt vorzugsweise
- 15 Divinylbenzol zum Einsatz. Weitere Verbindungen dieser Art sind Di- oder Triacrylate, wie Ethylenglycoldimethacrylat oder Propantrioltrimethacrylat.
- 20 Die Mengenverhältnisse werden innerhalb des angegebenen Rahmens so gewählt, daß die Copolymerisate nach Neutralisation der 60 Gew.-%igen Lösung mit Ammoniak bis zu einem pH-Wert von 7,2 bis 7,5 beim Verdünnen mit Wasser eine klare oder höchstens leicht trübe 20 Gew.%ige Lösung ergeben. Die Bestimmung des pH-Wertes
- 25 erfolgt in der 20%igen wäßrigen Lösung. Es ist für die erfindungsgemäßen Harze der Komponente (A) wesentlich, daß ihre Löslichkeitseigenschaften auch bei Verwendung von mehrfunktionellen Monomeren der Gruppe (Ag) erhalten bleiben.
- 30 Ein weiteres Kriterium der Copolymerisate liegt in ihrem Viskositätsverhalten. Bei richtiger Auswahl des Verhältnisses zwischen den ionischen Gruppierungen und den übrig n Monomeren zeigen die rfindungsgemäß einsetzbaren Polymerisate beim Verdünnen mit Wasser

- 8 -

1 nach Einstellung des pH-Wertes mit Ammoniak auf 7,2 bis
7,5 einen starken Viskositätsanstieg, welcher bei einem
Festkörpergehalt zwischen 25 und 40 % ein Maximum von
mehr als 5 Pa.s aufweisen muß.

5

Wesentlich für die vorliegende Erfindung ist das
im Anspruch als Komponente (B) angeführte Lösemittel-
gemisch, welches einen Anteil von 10 bis 40 Gew.-%
der Zubereitung darstellt. Vorzugsweise werden 20 bis
10 35 Gew.-% des Lösemittelgemisches eingesetzt.

Dieses Lösemittelgemisch besteht aus jeweils 20 bis
80 Gew.-% eines oder mehrerer Lösemittel mit einer
Verdunstungszahl (nach DIN 53 170) von weniger als
15 30 (Gruppe Ba) bzw. einem oder mehreren Lösemitteln
mit einer Verdunstungszahl von über 60 (Gruppe Bb),
wobei die Lösemittel der Gruppe (Bb) bei Normaltempera-
tur vollständig mit Wasser mischbar sind, jedoch
mit einem spezifizierten Benzinkohlenwasserstoff
20 nicht mischbar sind. Der Benzinkohlenwasserstoff ist
durch einen Siedebereich von 80 bis 110°C, sowie durch
einen Aromatengehalt von maximal 5 Gew.-% spezifiziert.

Zur Gruppe (Ba) gehören Lösemittel wie Methanol,
25 Ethanol, Propanol, Aceton, Dioxan, Propylenglykolmono-
methylether. Bevorzugtes Lösemittel dieser Gruppe ist
Ethanol. Die Lösemittel dieser Gruppe können zur Gänze
oder teilweise als Polymerisationsmedium für die
Komponente (A) dienen.

30

Zur Gruppe (Bb) gehören beispielsweise Glykole und
Glykolether wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Diethyl-
lenglykolmonomethyl- bzw. -ethylether. Ein besonders
bevorzugtes Lösemittel ist N-Methylpyrrolidon.

2550

- 9 -

1 Die Nichtmischbarkeit dieser Lösemittel wird durch Mischen bei Raumtemperatur von gleichen Teilen des Lösemittels mit dem spezifizierten Benzinkohlenwasserstoff geprüft und äußert sich durch eine relativ rasche Ausbildung von zwei getrennten Phasen.

5 Als farbgebende bzw. effektgebende Komponente (C), welche 1 bis 30 Gew.-% der Zubereitung beträgt, können je nach Einsatzzweck die für Uni-Lackierung oder für Effektlackierung üblichen und bekannten anorganischen oder organischen Pigmente oder Farbstoffe bzw. Metallpigmente bzw. Kombinationen dieser Produkte eingesetzt werden.

10 15 Als Farbstoffe bzw. Pigmente werden beispielsweise Titandioxid, Graphit, Ruß, Zinkchromat, Strontiumchromat, Bariumchromat, Bleichromat, Bleicyanamid, Bleisilicochromat, Zinkoxid, Cadmiumsulfid, Chromoxid, Zinksulfid, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Eisenoxidrot, Eisenoxid-schwarz, Ultramarinblau, Phthalocyaninkomplexe, Naphtholschwarz, Chinacridone, halogenierte Thioindigo-Pigmente eingesetzt.

20 25 Als besonders bevorzugte Pigmente werden Metallpigmente einzeln oder im Gemisch, wie Kupfer, Kupferlegierungen, Aluminium und Stahl, vorzugsweise Aluminium in wenigstens überwiegendem Anteil, verwendet, und zwar in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-% bezogen auf den gesamten Festkörpergehalt der Überzugsmittel an Bindemitteln.

30 35 Bei Mischungen aus einem oder mehreren der obengenannten nichtmetallischen Pigmente bzw. Farbstoffe mit Metallpigmenten werden die Anteile so gewählt, daß der erwünschte Metall-Effect nicht unterdrückt wird.

- 10 -

1 Zur Erzielung günstiger Eigenschaften bezüglich der Applizierbarkeit (Spritzbarkeit) und einer rascheren Antrocknung der Basisschicht durch physikalische Trocknung können die Zubereitungen überdies bis zu 20 %
5 einer oder eine Mischung verschiedener wässriger Polymerdispersionen enthalten (Komponente D). Diese Dispersio-
nen, welche auf Basis von Polymerisaten, Polykondensa-
ten oder Polyadditionsharzen aufgebaut sein können,
müssen selbstverständlich im Milieu der Gesamtzuberei-
10 tung stabil sein. Dies gilt insbesonders in bezug auf
den pH-Wert, die vorhandenen Lösemittel und die Pigmen-
te bzw. Füllstoffe. Bevorzugte Dispersionen sind
Poly(meth)acrylate oder Styrol-Acrylat-Copolymerdisper-
sionen, wie sie im Handel in großer Zahl zur Verfügung
15 stehen. Weiters sind auch Dispersionen auf Basis von
Polyestern und in manchen Fällen besonders günstig
Polyurethandispersionen einsetzbar. Ein bevorzugter
Mengenbereich für alle Dispersionen liegt bei 5 bis 15
Gew.-% der Zubereitung.
20

Zur Vernetzung der Filme enthalten die Zubereitungen,
soferne sie nicht im ausreichenden Maße selbstver-
netzende Eigenschaften aufweisen, bis zu 20 Gew.-%
eines Amino-Formaldehyd-Kondensates (Komponente E).
25 Der bevorzugte Bereich für diese Komponente liegt
zwischen 3 und 12 Gew.-% bezogen auf die gesamte
Zubereitung. Bevorzugt werden wasserlösliche oder
wasserverträgliche Melamin-Formaldehyd-Kondensate,
deren Methylolgruppen teilweise oder vollständig mit
30 Methanol vererhert sind, eingesetzt.

Bei der Herstellung der Überzugsmittel wird das Copolymerisat (A), welches in Lösung, vorzugsweise in Ethanol vorliegt mit einem Amin, vorzugsweise in einem tertiären
35 Alkanolamin, wie Dimethyl- oder Diethyl-ethanolamin auf einem pH-Wert von 7,0 bis 7,5 neutralisiert.

- 11 -

1 Mit einem Teil der neutralisierten Komponente (A) werden auf entsprechenden Dispergiergeräten wie Sand-, Perl- oder Kugelmühlen mit den Pigmenten bzw. Füllstoffen Farbpasten hergestellt. Bei Bedarf können dabei
5 auch Anteile Wasser und/oder des Lösungsmittels der Komponente (B) oder des Aminoharzes (Komponente E) mitverwendet werden. Überdies können auch übliche Dispergier- oder Netzmittel zur Anwendung kommen. Metallpigmente werden zweckmäßig vor der Einarbeitung
10 in das Bindemittel mit einem Teil der Lösemittelkomponente (B) vordispergiert.

Die so erhaltenen Pigmentzubereitungen werden mit restlichem Polymerisat (A) und Aminoharz (E) aufgelackt
15 und mit restlichem Lösungsmittel(gemisch) (B) und Wasser vorverdünnt. Danach wird gegebenenfalls die Dispersion (D) zugesetzt und der pH-Wert auf 6,5 - 9, vorzugsweise 7,0 bis 8,0 eingestellt. Weiterhin werden der Festkörpergehalt und die Viskosität auf die den
20 jeweiligen Applikationsbedingungen angepaßten Werte eingestellt.

Die gebrauchsfertigen Überzugsmittel weisen in der Regel einen Festkörpergehalt von 10 bis 30 Gew.-% auf,
25 und ihre Auslaufzeit nach DIN 53211/20°C beträgt 13 bis 25 Sekunden, vorzugsweise 15 bis 18 Sekunden. Ihr Wasseranteil beträgt 50 bis 80 Gew.-%, der an organischen Lösungsmitteln 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Überzugsmittel.

30 Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können auch weitere übliche Zusätze wie Verdickungsmittel, Füllstoff , Weichmacher, Stabilisatoren, Lichtschutzmittel, Netzmittel, Dispergierhilfsmittel, Verlaufmittel,
35 Wachs , Entschäumer und Katalysatoren einzeln oder im

- 12 -

1 Gemisch in den üblichen Mengen enthalten. Diese Substanzen können den Einzelkomponenten und/oder der Gesamt-
mischung zugesetzt werden. Der Zusatz anderer in
der Lackindustrie üblichen Lösemittel darf selbstverständ-
lich nur in einem Ausmaß erfolgen, daß die rheologische
Charakteristik des Überzugsmittels nicht beeinträchtigt
wird.

Die Applikation erfolgt mit den praxisüblichen Vorrich-
tungen, wobei im Falle von Metalleffekt-Basislacken bei
Verwendung des Luftspritzverfahrens ein besonders
gleichmäßiger und heller Effekt erzielt wird. Jedoch
können auch rein elektrostatische oder luftunterstützte
elektrostatische Auftragsverfahren oder Kombinationen
dieser Verfahren zur Anwendung kommen. Die erfindungsge-
mäßen Überzugsmittel zeichnen sich durch eine sehr gute
Applizierbarkeit beim Spritzauftrag aus. Die günstigen
Eigenschaften werden vor allem durch das rheologische
Verhalten der Polymerisationskomponente (A) im wäßrigen
Milieu bewirkt, welches durch das ausgewählte Lösemittel-
system (B) noch verstärkt wird.

Nach einer Abluftzeit von 5 - 10 Minuten bei Raum-
temperatur kann naß-auf-naß mit einem transparenten
Überzugslack überlackiert werden. In bestimmten Fällen,
z. B. falls eine Verkürzung der Abluftzeit gewünscht
wird, oder im Falle einer sehr hohen Luftfeuchtigkeit,
empfiehlt sich das Einschalten einer Warmblaszone
vor dem Auftrag des transparenten Überzugslackes.

30

Als transparente Überzugslacke kommen konventionelle
lösemittelhaltige, wasserverdünnbare oder Pulver-
Lacke in Frage. In besondere Weise eignen sich dafür
2-Komponenten-Klarlack auf Basis von Acryl- und/oder
35 Polyesterharzen, welche mit Polyisocyanaten g härtet

- 13 -

1 werden, oder 1-Komponenten-Klarlacke auf Acrylharz-Melaminharz-Basis. Der Mehrschichtüberzug wird dann gemäß den Anforderungen des Überzugs-Klarlackes bei der erforderlichen Temperatur ausgehärtet.

5 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken. Alle Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, soferne nichts anderes angegeben ist, auf Gewichtseinheiten.

10 Herstellung bzw. Kennzeichnung der in den Beispielen eingesetzten Komponenten und Hilfsstoffen

(1) Herstellung der Copolymeren (Komponente A)

15 Die Mengenangaben für die Ausgangsmaterialien und Kennzahlen dieser Komponente sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Herstellung erfolgt nach den üblichen Methoden der Lösungspolymerisation. Dabei wird ein Teil des als Polymerisationsmedium dienenden Lösemittels in einem mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Zugabegefäß ausgestatteten Reaktionsgefäß vorgelegt. Bei Rückflußtemperatur wird die Mischung der Monomeren, des restlichen Lösemittels sowie Initiator und Regler innerhalb von 4 Stunden aus dem Zugabegefäß gleichmäßig zugegeben. Nach weiteren 3 Stunden Reaktionszeit wird weiterer Initiator zugegeben. Nach weiteren 2 Stunden Reaktionszeit wird ein Teil des Lösemittels abdestilliert.

(2) Zusammensetzung und Kennzeichnung der farb- und/oder effektgebenden Komponente (C)

35 Als Komponent (C) werden in den Beispielen folgende Pigmentzubereitungen eingesetzt:

2550

- 14 -

1	(C1)	43,25	Tle	Aluminiumpaste (1)
		56,18	Tle	Propylenglykolmonomethylether
		0,57	Tle	anionisches Netzmittel (2)
<hr/>				
5		100,00		

(1) Aluminiumpaste Typ 4 gemäß ISO R 1247 ca.
68%ig an 99,99 %igem Aluminium, Teilchen-
größe unter 44 µm, mit speziellen Emulgatoren
und Stabilisatoren für den Einsatz in Wasser-
lacken (Handelsname TOYO 8160 SE, Toyo Aluminium
KK, Japan)

(2) Hochmolekulare, ungesättigte Polycarbonsäure
kombiniert mit lackverträglichem Siliconharz
(Wirksubstanz 50 %, klare gelbe Flüssigkeit,
Flammpunkt ca 28°C; Handelsname BYK P 104 S,
BYK-Mallinckrodt, BRD)

20	(C2)	24,40	Tle	Copolymer (A3)
		0,90	Tle	Dimethylethanolamin
		8,50	Tle	Propylenglykolmonomethylether
		0,30	Tle	anionisches Netzmittel (siehe C1)
		8,30	Tle	N-Methylpyrrolidon
25		57,60	Tle	TiO ₂ (Rutil-Typ)
<hr/>				
		100,00		
30	(C3)	26,80	Tle	Copolymer (A3)
		5,30	Tle	Dimethylethanolaminlösung (10%ig in H ₂ O)
		61,10	Tle	H ₂ O
		0,30	Tle	anionisches Netzmittel (siehe C1)
		6,50	Tl	HOSTAPERM BLAU B3G (HOECHST AG, BRD)
<hr/>				
35		100,00		

2550

- 15 -

1 (C4) wie (C3), jedoch als Farbpigment
6,50 Tle Farbruß (PRINTEX U)

5 (3) Kennzeichnung der Dispersionskomponente (D)

10 (D1) Selbstvernetzende, feindisperse Copolymerisat-
dispersion auf Basis Styrol/Acrylat, Festkörper-
gehalt: ca. 45 %; pH-Wert (DIN 53785): 3 - 4;
Mindestfilmbildetemperatur: 0°C (z. B. MOWILITH
LDM 7130, HOECHST AG, BRD)

15 (D2) Wässrige, einkomponentige aliphatische Polyure-
thandispersion; Festkörpergehalt: ca. 34 %;
pH-Wert (DIN 53785): 7,5 - 8,5; Mindestfilm-
bildetemperatur: unter 0°C (z. B. NEO-REZ R-961,
Polyvinyl Chemie, NE)

20 (D3) Mittelviskose, feinteilige Acrylsäureester-co-
polymer-Dispersion; Festkörpergehalt: ca. 46 %;
pH-Wert: 8 - 9; Mindestfilmbildetemperatur:
ca. 40°C (z. B. MOWILITH LDM 7760, HOECHST AG,
BRD)

25 (4) Kennzeichnung der Aminoharzkomponente (E)

(E1) Handelsübliches wasserlösliches, partiell mit
Methanol verethertes Melamin-Formaldehyd-Kon-
densat; im Mittel ca. 5 - 6 Methyloolgruppen,
davon verethert ca. 3 - 4; Festkörpergehalt:
30 62 % Lösemittel, Diethylenglycoldimethylether
(z. B. RESYDROL WM 501, VIANOVA, AT)

35 (E2) Handelsübliches Hexamethoxymethylmelamin Fest-
körpergehalt: ca. 95 % (z. B. MAPRENAL VMF 3904,
HOECHST AG, BRD)

- 16 -

1 Beispiele 1 - 14: Die Zusammensetzung und Eigenschaften
der Basisschicht-Zubereitungen und der Zweischicht-
lackierungen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Die
einzelnen Komponenten werden in der angegebenen Reihen-
5 folge unter gutem Rühren vermischt, falls erforderlich
mit Wasser auf eine Auslaufzeit von 15 bis 18 Sekunden
(DIN 53211, 20°C) eingestellt und durch Spritzen
auf gereinigten Stahlblechen bzw. im Aufbau auf K-ETL-
Grundierung / Automobilfüller appliziert. Der Auftrag
10 erfolgte mit einer Luftspritzpistole (Düsendurchmesser
1,2 mm) bei einem Spritzdruck von 6 bis 7 bar in drei
Passagen. Vor dem Überspritzen mit dem Klarlack wurde
die Basisschicht 5 Minuten bei 60°C getrocknet.

15 Als Deckschicht für die Zweischichtlackierung wurde
ein Klarlack folgender Zusammensetzung verwendet:

56,8 Tlen eines handelsüblichen fremdvernetzenden
Acrylharzes (60%ig in SHELLSOL A/Butyl-
acetat, Viskosität ca. 1000 mPa.s/25°C;

20 Säurezahl 12 - 22 mg KOH/g; z. B. VIACRYL
SC 341, VIANOVA, AT),

22,9 Tlen eines mit Isobutanol veretherten Melamin-
harzes (60%ig in Butanol, Viskosität ca.

25 (800 mPa.s/25°C, VIAMIN MF 514, VIANOVA,
AT),

13,75 Tlen eines aromatenreichen Kohlenwasserstoff-
lösemittels (Siedebereich 160 - 182°C,
Anilinpunkt 15°C, Kauri-Butanol-Wert 90)

30 und

6,55 Tlen Butanol.

Der Klarlack wird mit dem obengenannten KW-Lösemittel
35 auf eine Spritzviskosität entsprechend einer Auslaufzeit
gemäß DIN 53211/23°C von 22 Sekunden eingestellt.

2550

- 17 -

1 Nach dem Einbrennen (25 Minuten / 140°C) resultiert
eine Trockenfilmstärke von 40 µm.

5 Die Beispiele 13 und 14 sind Vergleichsbeispiele
mit Basisschichten, in denen die Komponente (A) nicht
die geforderten Eigenschaften, insbesonders ein ent-
sprechendes Viskositätsverhalten zeigt.

10

15

20

25

30

35

TAB 1: Zusammensetzung und Kennwerte der Komponente (A)

	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9 (V)	A 10 (V)
LÖSEMittel (vorgelegt)										
Ethanol	431	431	431	466	—	453	—	431	309	—
Isopropanol	—	—	—	—	—	—	553	—	—	307
Methoxypropanol	—	—	—	—	752	—	—	—	—	—
ZUGABEMISCHUNG:										
(Ab) Ethylacrylat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	425
Methylmethacrylat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	425
n-Butylacrylat	—	—	—	—	—	200	—	—	—	—
2-Ethylhexylacrylat	464,2	522	556	470	289	—	—	464	111	—
n-Decylmethacrylat	—	—	—	—	—	—	200	—	—	—
Styrol	—	—	—	—	289	200	200	—	111	—
(Ab) Hydroxyethylacrylat	334,6	323	326	170	417	185	185	334,6	160	—
Hydroxyethylmethacrylat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50
2-Hydroxypropylmethacrylat	—	—	—	—	—	—	185	185	—	—
(Ac) N-Methylolmethacrylamid	—	—	—	165	—	—	—	—	—	—

0195931

Fortsetzung Tabelle 1

	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9 (V)	A 10 (V)
(Ad) Methacryleimid	145,6	67,6	33,7	115	105	150	145	40,5	—	—
(Ae) Butoxymethylmethacryleimid	—	—	—	—	88	—	—	—	34	—
(Af) Acrylsäure	30,2	47,3	47,8	60	52	—	—	30,2	20	100
Methacrylsäure	—	—	—	—	—	80	80	—	—	—
(Ag) Divinylbenzol	—	—	—	—	—	—	—	11,7	—	—
<hr/>										
LÖSUNGSMITTEL (in der Zugabe- mischung)	333	280	279	302	—	333	—	333	160	—
Ethanol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	360
Isopropanol	—	—	—	—	447	—	—	—	—	—
Methoxypropanol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<hr/>										
Azodiisobutytersäure-	12,5	12,1	11,5	12,0	15,8	12,0	12,5	6,0	13,0	—
dinitril (ABDN)	2,1	2,0	1,9	2,0	2,6	3,0	—	1,0	2,2	—
tert.Dodecylmerkaptan	4,0	4,0	4,0	2,0	5,3	2,0	2,0	4	2,0	2,0
Nachgabe ABDN	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<hr/>										
Abdestillat Lösemittel	120	90	70	—	—	—	—	—	—	—

Fortsetzung Tabelle 1

KENNWERTE	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9 (V)	A 10 (V)
Festkörpergehalt (%)	60	60	60	56	51	56	53	50	50	60
Tg (berechnet, °C)	-34	-43	-48	-19	0	22	21	-34	0	36
Viskositätsmaximum beim Verdünnen mit Wasser (Festkörpergehalt 25-40%)				über 5						x)
Pa.S										
Aussehen der 20%igen Lösung (pH 7,2-7,5)	KL	IT	KL	IT	KL	IT	IT	KL	T	IT

x) Beim Verdünnen tritt keine Viskositätsverhöhung auf

KL = klar

IT = leicht trüb

T = milchig trüb

0195931
2550

Tabelle 2

KOMPONENTEN	HEISSPITZ												14(V)	15(V)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
A 1	21,30	21,30	28,30	4,80	27,40	20,10	—	—	—	—	—	—	—	—
A 2	—	—	—	—	—	—	21,30	—	—	—	—	—	—	—
A 3	—	—	—	—	—	—	—	21,50	—	—	—	—	—	—
A 4	—	—	—	—	—	—	—	—	22,83	—	—	—	—	—
A 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25,05	—	—	—	—
A 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22,83	—	—	—
A 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24,12	—	—
A 8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
E 1	8,80	—	—	3,90	—	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80
E 2	—	5,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ethanol	9,60	12,65	9,70	—	9,40	9,60	9,60	9,40	8,07	5,85	8,07	6,78	5,34	6,80
DMEA	4,20	4,20	5,30	—	5,10	4,00	4,20	6,00	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20	6,00

- 21 -

0125931

Tabelle 2 Fortsetzung

HEISPIEL										14(V)	15(V)		
KOMPONENTEN	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
C 1	10,20	10,20	10,30	—	10,00	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20
C 2	—	—	—	41,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C 3	—	—	—	—	—	2,80	—	—	—	—	—	—	—
C 4	—	—	—	—	—	1,50	—	—	—	—	—	—	—
NMP	9,60	9,60	9,70	—	9,40	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60
Wasser	25,90	25,90	26,20	39,00	25,30	23,00	25,90	24,10	25,90	25,90	25,90	25,90	24,10
D 1	10,40	10,40	10,50	—	—	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40
D 2	—	—	—	—	13,40	—	—	—	—	—	—	—	—
D 3	—	—	—	—	10,40	—	—	—	—	—	—	—	—
(I)	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	V	V	K-
(II)	KEIN ABLAUFEN										G	G	
(III)	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	1	3	3

2550

- 23 -

1 Erklärungen zur Tabelle 2:

(V) Vergleichsbeispiel

5 DMEA Dimethylethanolamin (10%ige Lösung in Wasser)

NMP N-Methylpyrrolidon

(I) Prüfung der Lagerstabilität der Basislacke

10 (7 Tage bei 50°C)

K keine Veränderung

K- leichte Phasentrennung

V Vergrauen der Aluminiumpigmentteilchen

15 (II) Prüfung des Applikationsverhaltens

G starkes Ablaufen, "Gardinenbildung"

(III) Beurteilung der eingearbeiteten 2-Schichtlackierung

1 einwandfreier Effekt, hoher Glanz

20 2 einwandfreier Effekt bei noch zufrieden-
stellendem Glanz

3 wolkiger Effekt, mäßiger Glanz

25

30

35

- 24 -

1 Patentansprüche:

1. Wasserverdünnbare Überzugsmittel zur Verwendung
in Pigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe, organi-
5 sche Hilfslösemittel und übliche Hilfsstoffe enthal-
tenden Basisschichten ("base coats") von Zweischicht-
Decklackierungen, insbesonders in Metallpigmente
enthaltenden Basisschichten, auf der Basis von
10 Acrylatcopolymeren, welche dadurch gekennzeich-
net sind, daß die Basisschicht enthält
(A) 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%
mindestens eines Copolymerisates mit
einer Glasübergangstemperatur zwischen
- 55°C und + 25°C, vorzugsweise
15 zwischen -50°C und 0°C und aufgebaut
aus
(Aa) 40 bis 60 Gew.-% Vinyl- oder Vinylidenverbindun-
gen, welche außer der α,β-ethylenischen
Doppelbindung keine weiteren funktionel-
20 len Gruppen aufweisen,
(Ab) 30 bis 40 Gew.-% Hydroxyalkylester der (Meth)acryl-
säure, Maleinsäure oder Fumarsäure
und/oder
(Ac) 30 bis 40 Gew.-% N-Methylol(meth)acrylsäureamid,
25 (Ad) 2 bis 17 Gew.-% (Meth)acrylsäureamid,
(Ae) 0 bis 8 Gew.-% alkoxymethyliertes N-Methylol(meth)-
acrylsäureamid,
(Af) 2 bis 8 Gew.-% α,β-ethylenisch ungesättigte
Monocarbonsäuren, vorzugsweise (Meth)-
30 acrylsäure und
(Ag) 0 bis 0,8 Gew.-% einer di-α,β-ungesättigten
Verbindung, vorzugsweise Divinylbenzol,

2550

- 25 -

1 mit der Maßgabe, daß eine 60 Gew.-%ige Lösung des Copolymerisats in Ethanol nach Neutralisation der Carboxylgruppen mit Ammoniak bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 7,2 bis 7,5 (gemessen in 20%iger wäßriger Lösung) mit Wasser klar oder nur mit leichter Trübung bis zu einem Festkörpergehalt von 20 % verdünnbar ist, und die Lösung beim Verdünnen mit Wasser bei einem Festkörper von 25 bis 40 % ein Viskositätsmaximum von mehr als 5 Pa.s aufweist,

5 (B) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% eines Gemisches aus
(Ba) 20 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren Lösemitteln mit einer Verdunstungszahl (nach DIN 53170) von weniger als 30 und

10 (Bb) 20 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren bei Normaltemperatur vollständig mit Wasser mischbaren, jedoch mit einem Benzinkohlenwasserstofflösemittel mit einem Siedebereich von 80 bis 110°C und einem Aromatengehalt von maximal 5 % nicht mischbaren Lösemittel, welches eine Verdunstungszahl von über 60 aufweist,

15 (C) 1 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer farb- und/oder effektgebenden Komponenten,

20 (D) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer im Milieu der Lackpräparation stabilen Dispersion auf Basis von Vinylpolymeren, Polykondensaten oder Polyadditionsharzen und

25 (E) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-% eines oder mehrerer teilweise oder vollständig verethert r Amino-Formaldehyd-Kondensate.

2550

- 26 -

1 2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein Lösungspolymerisat, hergestellt in einem der Lösemittel der Komponente (B) ist.

5

3. Verwendung der Überzugsmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, in Kombination mit Klarlackdeckschichten für vorzugsweise Metallpigmente enthaltende Zweisichtdecklacke.

10

15

20

25

30

35

0195931



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 2145

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D, X	EP-A-0 029 597 (DU PONT) * Ansprüche *	1	C 09 D 3/80 C 08 L 25/14
D, X	US-A-3 862 071 (J. DICARLO) * Ansprüche *	1	
X	EP-A-0 071 071 (HOECHST) * Ansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)
			C 09 D 3/80 C 08 L 25/14 C 08 L 33/06
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 10-06-1986	Prüfer FOUQUIER J.P.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

Water-dilutable coating compositions for base coats for wet-on-wet application of clear coat on base coat

Patent Number: US4730020

Publication date: 1988-03-08

Inventor(s): WILFINGER WERNER (AT); ZIMA HERBERT (AT); STANIA HERBERT (AT)

Applicant(s): VIANOVA KUNSTHARZ AG (AT)

Requested Patent: EP0195931, B1

Application Number: US19860833162 19860227

Priority Number(s): AT19850000571 19850227

IPC Classification:

EC Classification: C09D125/14, C09D133/06B4

Equivalents: AT381499, AT381499B; AT57185, CA1279743, DE3660918D, JP1623365C,
JP2048188B, JP61203179

Abstract

Water-dilutable coating compositions comprising a combination of specifically selected acrylic copolymers, dissolved in a specifically defined solvent blend, combined with coloring and/or optical effect imparting pigments, and, optionally, polymer dispersions and amine resins, are described. The compositions when used as a base coat for wet-on-wet application of a multi-coat paint system exhibit excellent performance on application and give finishes with outstanding properties.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

